

フェライト鉄中の窒素化合物析出に関する研究

| | |
|-----|---|
| 著者 | 安 兼次 |
| 号 | 260 |
| 発行年 | 1970 |
| URL | http://hdl.handle.net/10097/8996 |

| | |
|-------------|---|
| 氏 名 (本 籍) | 安 彦 兼 次 (三 重 県) |
| 学 位 の 種 類 | 工 学 博 士 |
| 学 位 記 番 号 | 工 博 第 2 6 0 号 |
| 学位授与年月日 | 昭和 4 5 年 1 2 月 2 日 |
| 学位授与の要件 | 学位規則第 5 条第 1 項該当 |
| 研究科専門課程 | 東北大学大学院工学研究科 (博 士 課 程) 金 属 材 料 工 学 専 攻 |
| 学 位 論 文 題 目 | フェライト鉄中の窒化物析出に関する研究 |

(主 査)

| | | |
|-------------|----------|----------|
| 論 文 審 査 委 員 | 教授 今井勇之進 | 教授 須藤 一 |
| | 教授 木村 宏 | 教授 平野 賢一 |
| | 教授 諸住正太郎 | |

論 文 内 容 要 旨

I 緒 言

今日、我々は種々の金属材料をその用途に応じて、研究開発して使用しているが、特に鉄鋼材料の使用度は、95%以上と極めて高い状態である。この様な鉄鋼時代を築くことが出来たのは、鉄のもつ変態と、鉄中に存在する炭素及び窒素の作用との絶妙な組合せにより、その性質を千変万化させ得ることによる。むろん、その蔭には製鉄精鋼に関する研究、鉄鋼材料に関する基礎的研究等、莫大な研究が行なわれてきたのは言うまでもない。

しかしながら、鉄鋼材料中の侵入型固溶元素である炭素及び窒素の熱処理中の挙動については、未だ解明されたとは言えないのが現状である。

そこで本研究は、フェライト系 Fe-N 合金について、電気抵抗測定により、フェライト単相から準安定窒化物 Fe_{16}N_2 (α'' 相) 及び安定窒化物 Fe_4N (γ' 相) の析出する過程を速度論的に研究した。その結果をもとに、各窒化物の光学顕微鏡並びに電子顕微鏡による組織観察を行ない、フェライト地との結晶学的関係及び各窒化物相互の関係について詳細に調べた。

また、フェライト鉄の窒素の溶解度を増し、窒化物の析出を遅らせる作用のあるマンガンを第三元素として添加した。フェライト系 Fe-Mn-N 合金に於ける γ' 相の析出挙動を調べた。

さらに、フェライト系 Fe-C 合金について、準安定炭化物 Fe_{24}C (ϵ 相) 及び安定炭化物 Fe_3C (θ 相) の析出過程を速度論的に調べ、それらの炭化物析出にともなう組織変化を詳細に調べた。

以上の結果をもとにして、フェライト系 Fe-C-N 合金の焼入時効によって現われる析出相について、速度論的、組織学的に詳しく調べ考察した。

II 実験方法

従来、Fe-X-N 合金 (X は第三元素) の実験試料はアンモニアガス、又は、アンモニア-水素混合ガスによる窒化法で作成されてきたが、この方法では、均一に窒素の固溶した試験片を多量に得ることが出来ない。従って、多量の試験片を用いて、多面的に窒素の挙動を研究するには最適ではない。そこで、本実験では溶鉄の窒素ガス吸収反応によって、均一で、且つ多量の Fe-N 合金、Fe-Mn-N 合金、Fe-C-N 合金を溶製した。

1. Fe-N 合金の溶解

電解鉄 400 g を高純度アルミナルツボに入れ、精製アルゴン気流中で高周波真空溶解し、溶鉄の温度が 1600°C になったら精製アルゴン-100 mm Hg 水素混合ガス気流で約 1 時間脱酸及び脱炭してから精製アルゴン-250 mm Hg 窒素混合ガスを約 30 分間溶鉄表面に吹きつけて窒素添加を行なって Fe-0.022 % N 合金を溶製した。

2. Fe-Mn-N 合金の溶解

Fe-N 合金と同様な方法で純鉄に窒素添加した後、所定配合量の Mn を添加を行ってから 5 分間保持して、Fe-0.56 % Mn-0.034 % N, Fe-0.73 % Mn-0.027 % N 合金を溶製した。

3. Fe-C 合金の溶解

電解鉄 400 gr を精製アルゴン 100 mm Hg の雰囲気中で溶解し、溶鉄が 1600°C に達したら 0.05 % C 量の脱酸用白銑を添加後、 10^{-4} mm Hg の真空中に 10 分間保持し、さらに、0.02 % C 量の炭素添加用白銑を添加して、Fe-0.017 % C 合金を溶製した。

4. Fe-C-N合金の溶解

電解鉄400 gを高純度アルミナルツボに入れ、精製アルゴン100 mm Hgの雰囲気中で溶解し、溶鉄の温度が1600℃になってから0.05% C量の白銑を添加して、10⁻⁴ mm Hgの真空で10分間保持し、脱酸してから、精製アルゴン-250 mm Hg窒素混合ガスで30分間保って窒素添加後、0.02% C量の白銑を加えて炭素添加を行ない、5分間保持後水冷金型に鑄込んで、Fe-0.014% C-0.027% N合金を溶製した。

以上の合金を熱間鍛造、スエーシング、線引きにて、太さ1 mmの電気抵抗測定用線材、及び熱間鍛造、熱間圧延、冷間圧延にて、厚さ0.2 mmの電子顕微鏡観察及び光学顕微鏡観察用板材とした。

電気抵抗測定用試験片は、加工の影響を除く為に精製アルゴン気流中で950℃に30分間保った後、油の中に落下焼入れし、さらに精製アルゴン気流中で、Fe-N合金は590℃、Fe-C合金は723℃、Fe-C-N合金は700℃に30分間保持してから氷水中に落下焼入れ、溶体化処理後、直ちに100～300℃のシリコン油浴で等温時効しながら液体窒素温度で電気抵抗を測定した。その結果を基に、電気抵抗測定用試験片と同様の熱処理及び所定時間の等温時効を行ない、光学顕微鏡及び電子顕微鏡観察を行なった。さらに、Fe-0.022% N合金及びFe-0.56% Mn-0.034% N合金に於ては、溶体化状態の板材を薄膜（一部予備時効したものもある）にして、200、300、350℃で電子顕微鏡中で時効しながら組織変化を直接観察した。

Ⅱ 総 括

1. Fe-N合金

Fe-0.022% N合金を溶体化処理後、100～300℃で等温時効しながら電気抵抗変化を調べた結果、100～175℃及び250～300℃時効では一段に変化し、200～275℃時効では二段に変化する。その内、100～175℃時効及び200、225℃時効の第一段目変化に於ては、格子定数 $a=5.71 \text{ \AA}$ 、 $c=6.30 \text{ \AA}$ 、 $c/a=1.10$ を有する体心正方晶の準安定窒化物 Fe_{16}N_2 (α'' 相)が析出する。その析出位置は転位、亜結晶粒界、フェライト地中であり、低温の時効析出初期には転位線に沿ったコンブ状のものが多くが最終的には薄い、うねった円板状に成長する。その α'' 相の晶癖面はフェライト相の $\{100\}_{\alpha}$ 面であり、地相との結晶学的関係は $(100)_{\alpha} \parallel (100)_{\alpha''}$ 、 $[100]_{\alpha} \parallel [100]_{\alpha''}$ 及び $(001)_{\alpha} \parallel (001)_{\alpha''}$ 、 $[001]_{\alpha} \parallel [001]_{\alpha''}$ であった。また、溶体化処理をした状態の薄膜を電子顕微鏡中で等温時効して、 α'' 相の析出過程を直接観察した結果、 α'' 相の半径方向の成長は時効時間の1/2剰に比例することが解った。これはZenerの成長理論によって説明することが出来る。

一方、Fe-0.022% N合金の200、225℃時効の第二段目電気抵抗変化及び250～300

℃時効に於ては、格子定数 $a = 3.81 \text{ \AA}$ の面心立方規則格子を組む安定窒化物 Fe_4N (r' 相) が析出する。その析出挙動は、時効初期に於てはフェライト相の結晶粒界に沿って析出し、次いで、結晶粒界、亜結晶粒界及び介在物界面から直線的な、薄いリボン状あるいは松葉状の r' 相が析出する。その晶癖面はフェライト相の $\{321\}_\alpha$ 面で、 r' 相はフェライト相の $\{321\}_\alpha$ 面で、 r' 相はフェライト相の $\langle 211 \rangle_\alpha$ 方向に成長し、フェライト相との結晶学的関係は $\{111\}_\alpha \parallel \{100\}_{r'}$, $\{100\} \parallel \{110\}_{r'}$ である。また r' 相の析出過程を電子顕微鏡中で時効し、直接観察を行なった結果、 r' 相の長さは時効時間の 3 乗に比例して成長することが解った。

2. Fe-Mn-N 合金

Fe-0.56% Mn-0.034% N, Fe-0.73% Mn-0.027% N 合金を 175~275℃で時効し、電気抵抗を測定した結果、Fe-N 合金の場合と同様に、低温では α'' 相、高温では r' 相が析出し、それらの組織学的、結晶学的関係は Fe-N 合金に於けるのと変りないことが解った。しかし、0.56% Mn 及び 0.73% Mn の添加によって、 r' 相の析出は約 10 倍及び 50 倍長時間側にずれ、しかも、Fe-N 合金の場合より低温でも r' 相が析出する。また、Fe-0.56% Mn-0.034% N 合金の電子顕微鏡中時効に於ても r' 相の長さは時効時間の 3 乗に比例して成長するが、その前段階として時効時間の 1/5 乗に比例して成長する期間があることを見出した。

3. Fe-C 合金

Fe-0.017% C 合金を 100~275℃で等温時効して電気抵抗測定を行なった結果、100, 125℃時効及び 250, 275℃時効に於ては一般に、150~225℃時効に於ては二段に変化が認められた。その内、100, 125℃時効の変化及び 150~225℃時効の第一段目変化は準安定炭化物 $\text{Fe}_{2.4}\text{C}$ (ϵ 相) の析出によるものである。その ϵ 相は、フェライト相の $\{100\}_\alpha$ 面を晶癖面として、転位、亜結晶粒界、フェライト地中より析出する。

また、150~225℃時効の第二段目電気抵抗変化及び 250, 275℃時効の変化は安定炭化物 Fe_3C (θ 相) の析出によるものである。その θ 相はフェライト結晶粒界、亜結晶粒界、転位及びフェライト地中より析出することが解った。

4. Fe-C-N 合金

Fe-0.014% C-0.027% N 合金を 100~275℃で等温時効し、電気抵抗測定及び電子顕微鏡観察を行なった結果、次の事が解った。

100~175℃時効に於ては、 α'' 相に炭素が固溶した準安定炭窒化物が析出する。200, 225℃時効では、まず ϵ 相に窒素が固溶した準安定炭窒化物が析出し、さらに時効すると、それが θ 相と窒素に富んだ準安定相に変り、さらに、その準安定相が r' 相になるという三段の変化が起る。250, 275℃時効では最初 θ 相が析出し、次いで r' 相が析出する二段の変化が認めら

れた。なお、 θ 相及び r' 相には各々窒素及び炭素はほとんど固溶しないものと考えられる。

また、準安定炭窒化物はフェライト相の $\{100\}_{\alpha}$ 面をその晶癖面として、転位、亜結晶粒界、フェライト地中より析出する。 r' 相は、Fe-N 合金の場合と同様に、その晶癖面をフェライト相の $\{321\}_{\alpha}$ 面として、結晶粒界、亜結晶粒界及び準安定相、 θ 相、介在物の界面より析出し、その成長方向はフェライト相の $\langle 211 \rangle_{\alpha}$ 方向であった。また、 θ 相は、Fe-C 合金の場合と同様に、フェライト結晶粒界、亜結晶粒界、転位及びフェライト地中より析出することが解った。

審 査 結 果 の 要 旨

鉄鋼材料中に侵入型固溶をする炭素や窒素は、焼入れ焼戻し操作により鋼材の性質を変えるので、工業的に極めて重要な役割を果たしていることは古くより知られている。しかし、焼入れ後の時効ならびに焼戻し初期段階における炭素や窒素の挙動の詳細については、まだ不明な点が多く、その解明は、大きな研究課題の一つである。

そこで、著者はフェライト鉄中に過飽和に固溶した窒素や炭素の焼入れ時効に伴う析出挙動を、電気抵抗測定によって析出に伴う組織変化を詳細に調べた。

本論文は、その成果をまとめたもので5章よりなっている。

第1章は緒言であり、従来の研究の概況と本研究の目的が述べられている。

第2章は供試材の溶解、加工、熱処理及び実験方法について述べている。特に、窒素を含んだ合金を作るには、従来の様な、固体窒化法によらず、窒素気流中で溶解するという方法をとった。これは、均一な組成の合金を多量に得るには、優れた方法であり、本研究の特徴の一つである。

第3章は、 Fe-N 、 Fe-Mn-N 、 Fe-C 及び Fe-C-N 合金の恒温時効に伴う析出過程を組織学的、速度論的に研究した結果について詳述したもので、本論文の主要な部分をなしている。すなわち、 Fe-N 合金の低温時効によって、準安定窒化物 α'' 相 (Fe_{16}N_2 、体心立方晶) の析出挙動を調べ、特に、薄膜試料を電子顕微鏡中で加熱して、析出過程を直接観察することによって、析出物の成長速度に関する Zener の理論の妥当性を実験的に示した。また、高温時効によって、安定窒化物 r' 相 (Fe_4N 、面心立方晶) の析出挙動を調べ、フェライト地と析出物との結晶学的方位関係及び晶癖関係を明らかにすると同時に、電子顕微鏡中で、薄膜試料を加熱して、析出する r' 相 (細長いリボン状) の長さが時効時間の3乗に比例して増加することを見出している。また、 Fe-C 合金の時効に伴う準安定炭化物 ϵ 相 ($\text{Fe}_{2.4}\text{C}$ 、稠密六方晶) 及び安定炭化物 θ 相 (Fe_3C 、斜方晶) の析出状況を詳しく調べ、さらに、 Fe-C-N 合金の時効においては、準安定相 (炭窒化物)、 θ 相 (窒素は固溶せず) 及び r' 相 (炭素は固溶せず) と考えられる析出物を観察している。

第4章は、実験結果に対する考察で、 Fe-N 、 Fe-C 及び Fe-C-N 合金の時効に伴う析出過程の速度論的考慮と、時効過程における各析出相の生成消滅についての考察が述べられている。

第5章は、結論である。

以上要するに、本論文は、窒素や炭素が過飽和に固溶したフェライト鉄の長時間に亘る時効に伴う析出過程を速度論的、組織学的に詳細に研究し、多くの新知見を得たもので、金属工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。